

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-177231

(P2000-177231A)

(43) 公開日 平成12年6月27日 (2000.6.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テマコード* (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	A
			B
			E
B 4 1 J 2/01		C 0 9 D 11/00	
C 0 9 D 11/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-356964

(22) 出願日 平成11年12月16日 (1999.12.16)

(31) 優先権主張番号 09/216558

(32) 優先日 平成10年12月18日 (1998.12.18)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー
アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ
チェスター, ステイト ストリート343

(72) 発明者 チャールズ ユージーン ロマーノ, ジュ
ニア

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14616,
ロチェスター, メイデン レーン 295

(72) 発明者 エリザベス アン ガロ

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14526,
ベンフィールド, ブルー リッジ ロード
105

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外4名)

(54) 【発明の名称】 インクジェット印刷方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、アニオン性染料を含有している水性インクから形成されるインクジェット画像の耐水堅牢度を向上させるためのインクジェット印刷方法を提供することである。

【解決手段】 インクジェット画像の耐水堅牢度を向上させるためのインクジェット印刷方法であって、a) アセトアセチル化ポリビニルアルコールの架橋性ポリマーおよび媒染剤を含む画像記録層を有する支持体を含んでなるインクジェット記録要素を用意すること、b) 当該画像記録層にアニオン性水溶性染料の液体インク液滴を像様適用すること、並びにc) 当該要素を硬膜剤の水溶液中に浸して当該ポリマーを架橋させること、を含むインクジェット印刷方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 インクジェット画像の耐水堅牢度を向上させるためのインクジェット印刷方法であって、

- a) アセトアセチル化ポリビニルアルコールの架橋性ポリマーおよび媒染剤を含む画像記録層を有する支持体を含んでなるインクジェット記録要素を用意すること、
- b) 前記画像記録層にアニオン性水溶性染料の液体インク液滴を像様適用すること、並びに
- c) 前記要素を硬膜剤の水溶液中に浸して前記ポリマーを架橋させること、を含むインクジェット印刷方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アニオン性染料を含有している水性インクから形成されるインクジェット画像の耐水堅牢度を向上させるためのインクジェット印刷方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット印刷は、デジタル信号に応答して、画像記録要素に画素毎にインク液滴を付着させることによる非衝撃式の描画法である。画像記録要素へのインク液滴の付着を制御して所望の画像を生じさせるのに利用することができる方法はさまざまである。連続式インクジェットとして知られる、ある方法では、液滴の連続流を帯電させ、画像記録要素の表面上に像様偏向させ、同時に像形成されない液滴を捕獲し、インク溜めに戻す。ドロップオンデマンド式インクジェットとして知られる別の方法では、個々のインク液滴を画像記録要素上に必要に応じて発射して所望の画像を形成させる。ドロップオンデマンド式印刷においてインク液滴の発射を制御する一般的な方法には、圧電変換器および熱的なバブル形成が含まれる。インクジェットプリンターには、産業上のラベル貼付から卓上文書および絵画像形成のための短時間印刷までの範囲にわたる市場の端々までの広範な用途がある。

【0003】さまざまなインクジェットプリンターにおいて使用されるインクは、染料系または顔料系のいずれかに分類することができる。染料は、分散媒によって分子的に分散または溶媒和される着色剤である。分散媒は室温において液体であっても固体であってもよい。一般的に使用される分散媒は水または水と有機補助溶媒との混合物である。各々の個々の染料分子は分散媒の分子によって取り囲まれている。染料系インクにおいては、顕微鏡下では粒子がまったく観察できない。最近、染料系インクジェットインクの技術において多くの進歩があったけれども、このようなインクは、普通紙上での光学濃度が低い、耐光堅牢度に乏しいなどの欠点を未だに有する。分散媒として水を使用する場合には、このようなインクは耐水堅牢度が乏しいという欠点をも有するのが一般的である。

【0004】特開平10-219,157号は、水性媒体、着色

剤、および殺生剤としての非常に少量のグルタルアルデヒドを含んでなるインクジェットインクに関する。

【0005】特開平10-219,157号公報の明細書中のインクの使用には、画像記録要素上に印刷した際に、得られた画像の耐水堅牢度が乏しいという点で問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アニオン性染料を含有している水性インクから形成されるインクジェット画像の耐水堅牢度を向上させるためのインクジェット印刷方法を提供することである。本発明のもう1つの目的は、硬膜剤を適用してインクジェット画像の耐水堅牢度を向上させる、インクジェット印刷方法を提供することである。本発明のもう1つの目的は、硬膜剤を要素全体に非像様適用する、インクジェット印刷方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、インクジェット画像の耐水堅牢度を向上させるためのインクジェット印刷方法であって、

- a) アセトアセチル化ポリビニルアルコールの架橋性ポリマーおよび媒染剤を含む画像記録層を有する支持体を含んでなるインクジェット記録要素を用意すること、
- b) 当該画像記録層にアニオン性水溶性染料の液体インク液滴を像様適用すること、並びに
- c) 当該要素を硬膜剤の水溶液中に浸して当該ポリマーを架橋させること、を含むインクジェット印刷方法が提供される。

【0008】この硬膜剤溶液による処理によって画像の耐水堅牢度が向上することが見出された。

【0009】この方法によれば、硬膜剤を像形成領域および非像形成領域の両方に適用することができるので、インク中に硬膜剤を導入することに勝る利点が提供される。

【0010】

【発明の実施の形態】用いられている架橋性ポリマーを架橋させるならば、いずれの硬膜剤を本発明に使用することもできる。水溶液中の有効成分の0.10～5.0質量%、好ましくは0.25～2.0質量%の範囲にわたる濃度で硬膜剤を使用してもよい。

【0011】望まれる場合は、硬膜剤水溶液が補助溶媒、湿潤剤、界面活性剤、およびインクジェットインクに一般的に添加される他の成分を含有していてもよい。

【0012】本発明に用いることができる硬膜剤の例は、以下のような多くの異なる種類に分類される（それらの混合物を含む）。

【0013】a) ホルムアルデヒド並びにグリオキサルからアジボアルデヒドに及ぶ範囲にわたるジアルデヒドの同族列などのアルデヒド官能基を2つ以上含有している化合物（琥珀酸アルデヒドおよびグルタルアルデヒド、ジグリコールアルデヒド、芳香族ジアルデヒドなど

を含む)。

【0014】b) ブロックトアルデヒド官能基を含有している物質などのブロック硬膜剤 (適当な条件下で活性化化合物を放出する活性硬膜剤から通常誘導される物質) (例えばテトラヒドロ -4-ヒドロキシ -5-メチル -2(1H)-ピリミジノンポリマー、1 無水グルコース単位: 2 グリオキサール単位からなるグリオキサールポリオール反応生成物を有するタイプのポリマー、ジメトキシルエタナールーメラミン非ホルムアルデヒド樹脂、2,3-ジヒドロキシ -1,4-ジオキサン、ブロックジアルデヒド、並びにホルムアルデヒドとさまざまな脂肪族または環状アミド、尿素、および窒素複素環との縮合から得られるN-メチロール化合物)。

【0015】c) 隣接する電子求引性基によって活性化されたオレフィン結合、とりわけ未置換ビニル基を2つ以上有する活性オレフィン化合物 (例えばジビニルケトン、レソルシノールビス (ビニルスルホネート)、4,6-ビス (ビニルスルホニル)-m-キシレン、ビス (ビニルスルホニルアルキル) エーテルおよびアミン、1,3,5-トリス (ビニルスルホニル) ヘキサヒドロ -s-トリアジン、ジアクリルアミド、1,3-ビス (アクリロイル) 尿素、N,N'-ビスマレイミド、ビスイソマレイミド、ビス (2-アセトキシエチル) ケトン、1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロ -s-トリジン、並びにビス (2-アセトキシエチル) ケトンおよび3,8-ジオキソデカン-1,10-ビス (過塩素酸ピリジニウム) ビス (ビニルスルホニルメタン)、ビス (ビニルスルホニルメチルエーテル) などのタイプのブロック活性オレフィン)。

【0016】d) 2つ以上のアミノ基を含有している化合物 (例えばエチレンジアミン)。並びに

【0017】e) 無機塩 (例えば硫酸アルミニウム、アルミニウムのカリウム明礬およびアンモニウム明礬、炭酸アンモニウムジルコニウム、硫酸クロムおよびクロム明礬などのクロム塩、並びに二酸化チタン、二酸化ジルコニウムなどの塩)。

【0018】本発明に有用な硬膜剤の具体例には以下のものが含まれる。

硬膜剤1: 硫酸アルミニウム

硬膜剤2: ビス (ビニルスルホニルメタン) (Eastman Kodak Company)

硬膜剤3: 2,3-ジヒドロキシ -1,4-ジオキサン (Aldrich Chemical Co.)

硬膜剤4: エチレンジアミン

硬膜剤5: グリオキサール

硬膜剤6: ビス (ビニルスルホニルメチルエーテル) (Eastman Kodak Company)

硬膜剤7: グルタルアルデヒド

硬膜剤8: 1 無水グルコース単位: 2 グリオキサール単位からなるグリオキサールポリオール反応生成物、SEQUAREZ (商標) 755 (Sequa Chemicals, Inc.)

硬膜剤9: 1 環状尿素単位: 1 グリオキサール単位からなる環状尿素グリオキサール縮合体、SUNREZ (商標) 70 OM (Sequa Chemicals, Inc.)

硬膜剤10: ジメトキシルエタナールーメラミン非ホルムアルデヒド樹脂、Sequa CPD3086-100 (Sequa Chemicals, Inc.)

【0019】好ましい態様において、本発明の方法に用いられる画像記録層はまた、水溶液中での使用のために上記に列挙されているものなどの硬膜剤を含有していてもよい。この態様における硬膜剤は、0.008~0.2 g/m²、好ましくは0.02~0.09 g/m²の量で用いてもよい。

【0020】本発明には、アニオン性の基 (例えばスルホ基またはカルボン酸基) を有する染料など、いずれのアニオン性水溶性染料を使用してもよい。アニオン性染料はCOLOR INDEX に列挙されている酸性染料、直接染料、または反応性染料のいずれであってもよいけれども、これらに限定されるものではない。米国特許第 5,482,545号明細書において開示されているように、金属化および非金属化アゾ染料を使用してもよい。使用してもよい他の染料は欧州特許公開公報第802246号および特開平 09-202043号公報の各明細書に見出される。好ましい態様において、本発明に使用してもよいアニオン性水溶性染料は、金属化アゾ染料、非金属化アゾ染料、キサンテン染料、メタロフタロシアニン染料、または硫化染料である。これらの染料の混合物を使用してもよい。染料は、0.1~10質量%、好ましくは0.25~3質量%の量が存在していてもよい。

【0021】アニオン性染料の定着という所望の結果を生ずるならば、いずれの媒染剤を本発明に使用することもできる。例えば、カチオン性ポリマー (例えば高分子第四級アンモニウム化合物)、または塩基性ポリマー (例えばポリメタクリル酸 (ジメチルアミノエチル)、ポリアルキレンポリアミン、およびそれらとジシアノジアミンとの縮合生成物、アミン-エピクロロヒドリン重縮合物)、2価の第II族金属イオン、レシチンおよびリン脂質化合物を使用してもよい。本発明の好ましい態様においては、以下の媒染剤を用いる。

【0022】媒染剤1: ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド/ニメタクリル酸エチレングリコール (Eastman Kodak Company)

媒染剤2: ポリ (ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド) SP2 707 (SP2 Company)

媒染剤3: ポリ (2-N,N,N-トリメチルアンモニウム) エチルメタクリレートメトスルフェート (Eastman Kodak Company)

媒染剤4: ポリ (3-N,N,N-トリメチルアンモニウム) プロピルメタクリレートクロリド、Polycare (商標) (Rhône-Poulenc Co.)

媒染剤5: ポリ (ジアリルジメチルアンモニウムクロリ

D) (Aldrich Chemical Co.)

媒染剤6: カチオン性ポリエチレンポリアミン樹脂、Niccacet (商標) 117 (Nicca-USA)

媒染剤7: アミンおよびグリシジルポリマー、Niccacet (商標) 450 (Nicca-USA)

媒染剤8: (3-N,N,N-トリメチルアンモニウム) プロピルクロリドで改質(derivitize)されたヒドロキシエチルセルロース、Celquat (商標) SC-240C (National Star ch Co.)

媒染剤9: アルミナ被覆コロイド状シリカ、Ludox (商標) CL (DuPont)

媒染剤10: 比が50:30:20のビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、アクリル酸ブチル、およびビス-ビニルベンゼンのコポリマー (Eastman Kodak Company)

【0023】本発明に使用される媒染剤は、企図される目的に有効ないずれの量で用いてもよい。一般に、要素の $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の量の媒染剤が存在する場合に、良好な結果が得られる。

【0024】本発明に有用なアセトアセチル化ポリビニルアルコールは、例えば、米国特許第 4,350,788号明細書に記載されている。これらの材料はNippon GohseiからGohsefimer (商標) Z-200 として市販されている。

【0025】本発明の方法に使用される画像記録層はまた、非ブロッキング特性に寄与する目的のため、およびその耐汚れ性を制御するための艶消剤 (例えば二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、および架橋ポリメタクリル酸メチルまたはポリスチレンのビーズなどの高分子ビーズ)、界面活性剤 (例えば非イオン性炭化水素もしくはフルオロカーボン界面活性剤または第四級アンモニウム塩などのカチオン性界面活性剤)、蛍光色素、pH調節剤、消泡剤、滑剤、防腐剤、粘度調整剤、染料定着剤、防水剤、分散剤、紫外線吸収剤、防黴剤、媒染剤、帯電防止剤、酸化防止剤、蛍光増白剤などを含む、さまざまな既知の添加剤をも含有することができる。

【0026】本発明の方法に使用されるインクジェットインクは当該技術分野において周知である。インクジェット印刷に使用されるインク組成物は、概して、溶媒またはキャリア液体、染料、湿潤剤、有機溶媒、洗剤、増粘剤、防腐剤、導電性増強剤、コグーション防止剤、乾燥剤、脱泡剤などを含んでなる液体組成物である。溶媒またはキャリア液体は単なる水とすることもできるし、または多価アルコールなどの他の水混和性溶媒と混合された水とすることもできる。多価アルコールなどの有機材料が主たるキャリアまたは溶媒液体であるインクを使用してもよい。特に有用なのは、水と多価アルコールとの混合溶媒である。

【0027】キャリアがインクジェットインク中に存在することができ、インクが目的とするインクジェットプリンターの性状によって広範に変化することができる。

水性インクを使用するプリンターには、水、または水と混和性有機補助溶媒との混合物が好ましい分散媒である。補助溶媒 (インクの0~20質量%) を添加して、インクが乾固したり、もしくはプリントヘッドのオリフィス中で固まるのを防ぐのを助けたり、またはインクが受容基材に浸透するのを助けたりする。本発明に用いられるインクのための好ましい補助溶媒には、グリセロール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、およびジエチレングリコール、並びにそれらの混合物が含まれ、全体としての濃度はインクの5~20質量%の範囲にわたる。

【0028】本発明に使用されるインクジェット記録要素のための支持体は、紙、樹脂コート紙、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、および微孔質材料 (例えば、Pittsburgh, PennsylvaniaのPPG Industries, Inc.によってTeslin (商標) という商品名で販売されているポリエチレンポリマー含有材料、Tyvek (商標) 合成紙 (DuPont Corp.)、およびOPPalte (商標) フィルム (MobilChemical Co.) 並びに米国特許第 5,244,861号明細書に列挙されている他の複合フィルム) などの、インクジェット受容体に通常使用されるもののいずれにすることもできる。

【0029】本発明に使用される支持体は、50~500 μm 、好ましくは75~300 μm の厚みを有する。望まれる場合には、当該支持体に酸化防止剤、帯電防止剤、可塑剤、および他の既知の添加剤を導入してもよい。好ましい態様においては、紙が用いられる。

【0030】画像記録層の支持体への接着性を改良するために、画像記録層を適用する前に支持体の表面をコロナ放電処理に付してもよい。

【0031】さらに、ハロゲン化フェノールまたは部分的に加水分解された塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマーから形成される層などの下塗り層を支持体の表面に適用して、画像記録層の接着性を高めることもできる。下塗り層を使用する場合、その厚み (すなわち乾燥塗布厚) は2 μm 未満であるべきである。

【0032】画像記録層は、企図される目的に有効ないずれの量が存在していてもよい。一般に、5~30 g/m^2 、好ましくは8~15 g/m^2 (5~30 μm 、好ましくは8~15 μm の乾燥厚に相当する) の量の画像記録層が存在する場合に良好な結果が得られる。

【0033】

【実施例】本発明を説明するために以下の例を提供する。

【0034】写真グレードのポリエチレン樹脂コート紙をコロナ放電処理に付し、次に、7.7 g/m^2 のGohsefimer (商標) Z-200 (Nippon Gohsei) と0.9 g/m^2 の媒染剤1との像形成層で塗布した。これらのコーティングの幾つかには、表Iに列挙されている量の硬膜剤5をも含有させた。これらのコーティングは押出ホッパーを

使用して適用し、空気乾燥させた。

【0035】アニオン性のシアン染料が入っているHewlett-Packard インクジェットカートリッジ(HP 51649A)を得た。このシアンのインクはDirect Blue 199 および AcidBlue 9 の混合物を含有していた(質量比6:1)。このインクは米国特許第 5,536,306号明細書に記載されている。

【0036】次に、Hewlett-Packard プリンター(HP690C)および上記カートリッジを使用して、100%のレイダウンで、受容体上にシアンのパッチを印刷した。

【0037】対照標準を除く、すべての受容要素を、特に断らない限り、表 I に示されている硬膜剤の1%溶液

を含んでなる硬膜剤溶液が入っている浴に浸し、終夜風乾させた。

【0038】次に、これらの要素を蒸留水に1時間浸し、次に終夜風乾させた。X-Rite (商標) 濃度計を用いて、水に浸す前後の光学濃度を測定した。耐水堅牢度は、水への浸漬後に残っている光学濃度の百分率として測定される。100%にもっとも近い値が好ましい。100%を超える値は望ましくない「ドット拡大」を示す。以下の結果が得られた。

【0039】

【表1】

表 I

コーティング中の硬膜剤5 (質量%)	浴中の硬膜剤	水試験後の残存光学濃度 (%)
無し	無し(対照標準)	8
(0.25)	" (")	172
(0.50)	" (")	161
(0.75)	" (")	163
無し	1	73
(0.25)	1	93
(0.50)	1	97
(0.75)	1	101
無し	2	80
(0.25)	2	107
(0.50)	2	91
(0.75)	2	97
無し	3	97
(0.25)	3	93
(0.50)	3	107
(0.75)	3	98
無し	4	92
(0.25)	4	96
(0.50)	4	97
(0.75)	4	97
無し	5	101
(0.25)	5	97
(0.50)	5	95
(0.75)	5	98
無し	無し(対照標準)	179
(0.25)	5 (0.25)	99
(0.25)	5 (0.50)	96
(0.25)	5 (1)	109
(0.25)	5 (2)	110
(0.25)	5 (3)	101

40

【0040】上記データは、本発明によって得られるインクジェット画像が、硬膜剤溶液中に浸さなかった対照標準要素と比較して、優れた耐水堅牢度(100%にもっとも近い数)を有することを示す。コーティング中に硬膜剤を含ませても結果が改良された場合もあったけれども、浴中に硬膜剤が無い場合には、何等の改良も提供されなかった。

【0041】

【発明の効果】この硬膜剤溶液による処理によって画像の耐水堅牢度が向上することが見出された。この方法によれば、硬膜剤を像形成領域および非像形成領域の両方に適用することができるので、インク中に硬膜剤を導入することに勝る利点が提供される。